Über die Einwirkung von

Monochloracetal auf α- und β-Naphtol

sowie

Darstellung zweier isomerer Naphtofurfurane.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Adolf Gieseke

aus Eickendorf.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0161

Einleitung.

Cumarone sind den Kohlenwasserstoffen ähnliche Verbindungen, die sich auch im Steinkohlenteer befinden. Es sind Körper indifferenter Natur und von eigentümlich charakteristischem Geruch. Sie sind in Wasser unlöslich, haben ein höheres spezifisches Gewicht als dieses und verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen. Die Cumarone besitzen die Fähigkeit, leicht Bromatome zu addieren; ferner bilden sie durch Anlagerung von Pikrinsäure sehr charakteristische Verbindungen, die Pikrate, die auch zur Reinigung der Cumarone Verwendung finden.

Das Cumaron wird aus dem Steinkohlenteer nach einer von Krämer und Spilker[1] aufgefundenen Darstellungsweise gewonnen. Diese erhielten es aus den zwischen 168 und 174° siedenden Anteilen der leichten Teeröle, die erst von den anhaftenden Phenolen und Piridinbasen durch Behandlung mit Alkalien und Mineralsäuren getrennt werden mussten. Durch Eintragen von Brom in dieses stark abgekühlte Teeröl entsteht das Cumarondibromid $C_8H_6Br_2O$, welches durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoffsäure in das Mono-

[1] Ber. 23, 78.

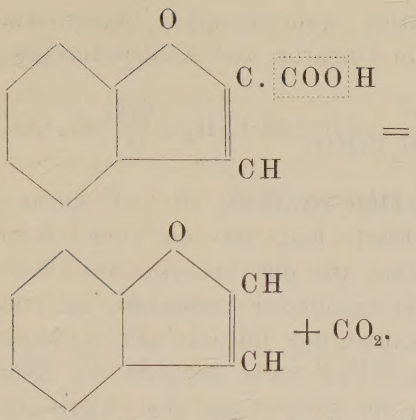
bromcumaron übergeführt werden kann. Dies wird durch Kochen des Dibromids mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler und durch darauffolgende Destillation mit Wasserdämpfen erreicht. Um dann aus diesem mit den Wasserdämpfen übergehenden Monobromcumaron das Cumaron zu erhalten, wird es in einer verdünnten alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam behandelt, wodurch an Stelle des Bromatoms ein Wasserstoffatom tritt. Es resultiert ein Öl, das bei 169 bis 172° destilliert. Bei erneuter Destillation zeigt es den konstanten Siedepunkt von 170 bis 171° bei 758 mm Druck. Die Eigenschaften dieses Cumarons stimmen mit denen des von Fittig und Ebert[1] aus der Cumarilsäure erhaltenen überein.

Fittig und Ebert erhielten das Cumaron durch Glühen der Cumarilsäure mit Kalk. Die Cumarilsäure stellten sie aus dem Cumarin in ähnlicher Weise dar, wie es schon Perkin[2] ausgeführt hatte. Aus dem Dibromid des Cumarins gewannen sie direkt die Cumarilsäure, ohne jedoch das Monobromcumarin erst zu bekommen, wie Perkin. In heisse, überschüssige, alkoholische Kalilösung wird das Cumarindibromid eingetragen, wobei unter heftiger Einwirkung eine Bromkaliumabscheidung zu bemerken ist. Darauf wird noch kurze Zeit erwärmt. Nach Wasserzusatz bis zur klaren Lösung und nach Abdestillierung des Alkohols fällt das Kaliumsalz der Cumarilsäure aus, das in Wasser gelöst und durch Salzsäure in die freie Säure übergeführt wird. Die Cumarilsäure lässt sich nun leicht durch Glühen mit Kalk in einer knieförmig gebogenen Röhre in Cumaron überführen, welches überdestilliert. Die Zersetzung verläuft glatt ohne Abscheidung von Kohle nach der Gleichung:

---

[1] Ann. 216, 168.

[2] J. ch. soc. 1870, 360; 1871, 37.



Das so erhaltene Cumaron siedet bei 168,5 bis 169,5°.

Eine andere Synthese des Cumarons wurde von Rössing[1] aufgefunden. Dieser benutzte als Ausgangsprodukt o-Aldehydophenoxyessigsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\OCH_2-COOH.\end{matrix}$$

Er wandte auf einen Teil dieser Säure, 5 Teile Essigsäureanhydrid und 4—5 Teile wasserfreien Natriumacetats an und erhitzte dieses Gemisch schnell bis zur Siedetemperatur, auf welcher es 3 Stunden gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt wurde darauf in kaltes Wasser geschüttet, mit Natronlauge übersättigt und direkt mit Wasserdämpfen destilliert, mit denen ein Öl, das Cumaron, überging. Es siedet bei 170°. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\OCH_2-COOH\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>CH+H_2O+CO_2.$$

Das Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wirken hier lediglich wasserentziehend und nehmen an der Reaktion nicht teil. Als Zwischenprodukt entsteht nach

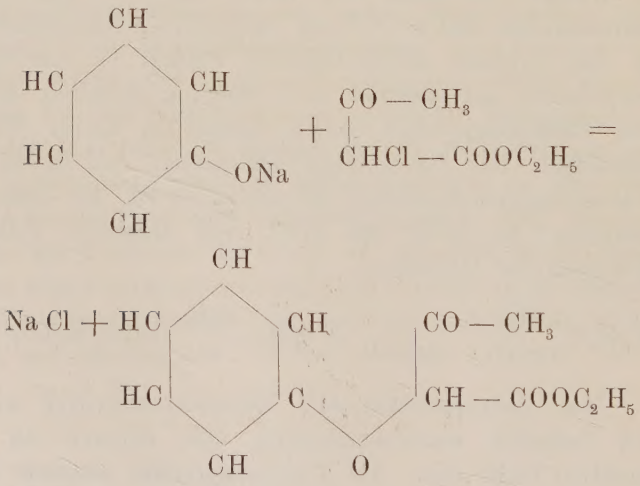
[1] Ber. 17, 3000.

dieser Reaktion wahrscheinlich Cumarilsäure, die sich dann sofort in Cumaron und Kohlensäure zersetzt.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\OCH_2COOH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>C.COOH + H_2O.$$

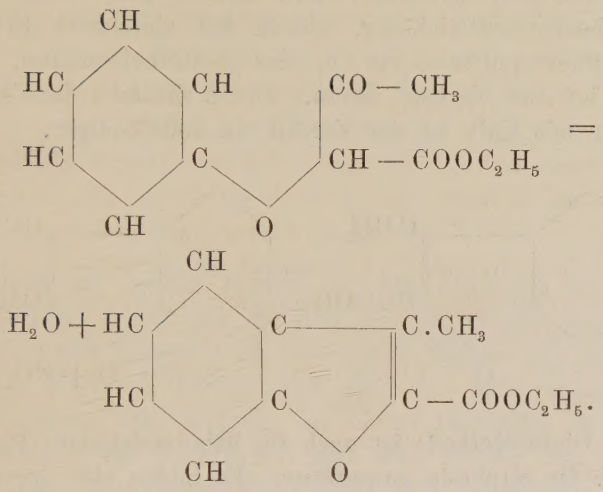
Eine wichtige Synthese, die zu einem substituierten Cumaron geführt hat, ist die von Hantzsch[1]. In ähnlicher Weise, wie die Cumarine aus Phenol und Äpfelsäure oder Acetessigester entstehen, so bilden sich aus den Natriumsalzen der Phenole mit α-Chloracetessigester die Cumarone. Und zwar verläuft die Bildung in zwei Phasen. Bei der Einwirkung von Chloracetessigester auf das Natriumphenolat bildet sich zuerst Phenoxylacetessigester und es scheidet sich daneben Chlornatrium ab. Der Phenoxylacetessigester kondensiert sich dann entweder von selbst oder durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zu dem Cumaron. Die Reaktionsgleichung für das einfache Phenol lässt sich folgendermassen aufstellen:

I.



[1] Ber. 19, 1291.

II.

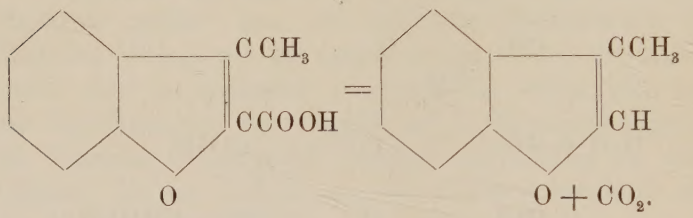


Das so erhaltene α-Carbonsäureester des β-Methylcumarons oder der β-Methylcumarilsäureester kann dann in die entsprechende Säure und weiter in das Methylcumaron übergeführt werden. Die Herstellung des Phenoyxlacetessigesters führt Hantzsch unter möglichstem Ausschluss von Wasser und Alkohol aus. Er brachte Phenol mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat zusammen, trocknete im Wasserstoffstrom bei 100 bis 110° und fügte die berechnete Menge Chloracetessigester hinzu. Da starke Wärmeentwicklung stattfand, so musste gekühlt werden. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser geschüttet, wobei sich der Phenoxylacetessigester als Öl absetzte. Nach Eintragen des Öles in konzentrierte Schwefelsäure wurde es allmählich als fester Körper erhalten, der den Methylcumaroncarbonsäureester darstellte. Durch alkoholische Kalilauge liess sich dieser schnell verseifen und nach Zusatz von Säuren wurde dann die freie β-Methylcumarilsäure

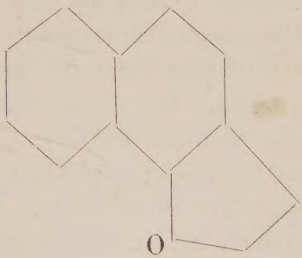
$$C_8H_4O{<}\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$$

abgeschieden.

Die β-Methylcumarilsäure zerfällt sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung. Schon bei einfachem Erhitzen destilliert teilweise ein Öl, das β-Methylcumaron, über, das bei 188 bis 189° siedet. Durch Erhitzen der Cumarilsäure mit Kalk ist der Zerfall ein vollständiger.



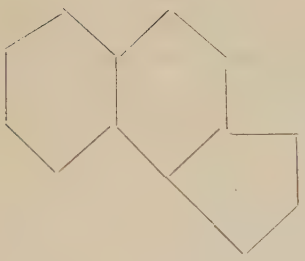
Diese Methode ist auch für höhermolekulare Phenole, z. B. die Naphtole anwendbar. Es bilden sich zuerst die Naphtoxylacetessigester, die dann durch Condensation in Furfuranderivate übergehen. Da nun der Ringschluss stets zu dem Kohlenstoffatom erfolgt, welches zum Hydroxyl sich in Orthostellung befindet, so bildet das α-Naphtol nur ein Furfuran, welchem die Konstitutionsformel



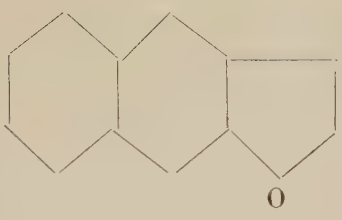
entspricht.

Bei dem β-Naphtol könnte der Ringschluss nach zwei Seiten erfolgen, entweder nach dem α- oder β-C-Atom des ursprünglichen Körpers. Für die beiden isomeren β-Furfurane sind folgende Strukturformeln anzunehmen:

1.



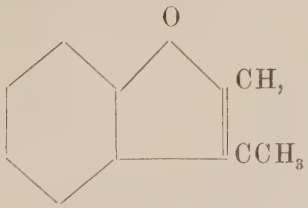
2.



Nach der ersten Formel ist das Furfuran ein zur Phenanthren-, nach der zweiten ein zur Anthracenreihe zu rechnender Körper. Da aus dem β-Naphtol sich bisher nur ein Furfuran bildete und dies der entsprechenden α-Verbindung sehr ähnelte, so nimmt Hantzsch für die Konstitution des β-Furfurans die erste Formel an, ohne indes einen bestimmten Beweis für diese Auffassung beibringen zu können.

Nach einer Synthese von Stoermer[1], welche zum Methylcumaron führte, wird Phenacetol $C_6H_5OCH_2COCH_3$ in durch Kältemischung gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Es entsteht eine rote dicke Lösung, welche man nach Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit Natronlauge mit Wasserdämpfen destilliert.

Das übergehende gelbliche Öl ist das Methylcumaron

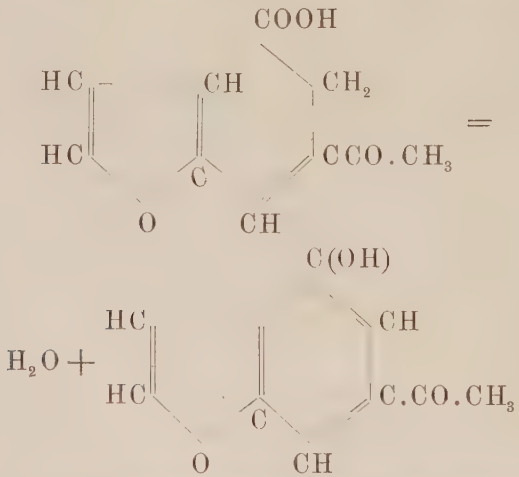


welches bei 190 bis 191° siedet und alle Eigenschaften des von Hantzsch dargestellten Methylcumarons besitzt.

Ferner sei hier noch eine Synthese des Acetoxycumarons aus Furfural-β-Lävulinsäure erwähnt, welche

[1] Ber. 28, 1254.

von Kehrer und Kleberg[1] aufgefunden ist. Erhitzt man die β-Lävulinsäure, so schmilzt sie zur gelben Flüssigkeit und bei weiterer Wärmezufuhr zersetzt sie sich unter Bildung von Kohlensäure, Wasserdampf und dicken weissen Dämpfen. Es destilliert dann ein Öl, welches in der Vorlage, teils auch schon im Ableitungsrohr zu einer braunen Masse erstarrt. Diese wird dann in Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst und mit Äther gereinigt. Leitet man nun durch die Lösung einen Kohlensäurestrom, so fällt das Cumaronderivat in weissen Flocken aus. Das so erhaltene m-Aceto-α-oxycumaron schmilzt bei 190 ° und löst sich in konzentrierte Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Der Zerfall der Furfural-Lävulinsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Auch o-Oxychlorstyrol schliesst sich zum Cumaronring nach einer von Komppa[2] angegebenen Reaktion. Das o-Amido-ω-chlorstyrol $C_6H_4(NH_2)CH = CHCl$ wird durch Diazotieren und Kochen mit Wasser in das ent-

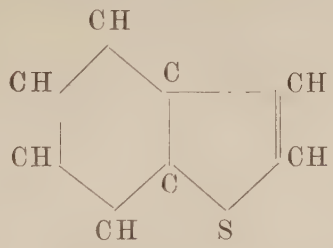
[1] Ber. 26, 345.
[2] Ber. 26, 2971.

sprechende Phenol, das o-Oxy-ω-chlorstyrol $C_6H_4(OH)CH = CHCl$ übergeführt, welches durch Kochen mit wässriger Kalilauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Cumaron nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = CHCl\\OH\end{cases} = HCl + C_6H_4\begin{cases}CH\\O\end{cases}CH.$$

Dies Cumaron siedet bei 172 bis 174° und zeigt die Eigenschaften des von Fittig und Ebert, ferner von Rössing dargestellten.

Analog der Synthese von Komppa versuchten Gattermann und Lockhart[1] zur entsprechenden Schwefelverbindung, dem Thionaphten oder Thiocumaron zu gelangen.



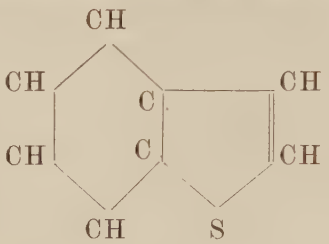
Als Ausgangsprodukt benutzten sie ebenfalls o-Amidochlorstyrol $C_6H_4\begin{cases}CH = C.HCl,\\NH_2\end{cases}$ welches sie zuerst in salzsaurer Lösung diazotierten. Indem sie dann die Diazoverbindung unter Kühlung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eintrugen, führten sie sie in das Diazoxanthogenat über, welches in gelben Flocken ausfiel. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Diazoverbindung zersetzt und unter Stickstoffentwicklung entsteht ein dunkles Öl von der Zusammensetzung

$$CS\begin{cases}OC_2H_5\\SC_6H_4.CH = CHCl.\end{cases}$$

Wird dies mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, so bildet sich durch Ver-

[1] Ber. 26, 2808.

seifung zuerst das Thiophenol $C_6H_4<^{CH=CHCl}_{SH}$, welches dann nach Austritt von einem Molekül HCl in das Thionaphten



übergeht.

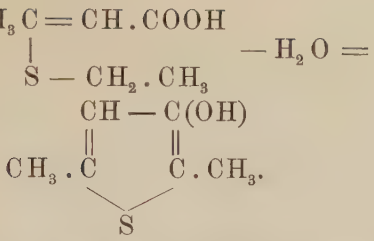
Aus dem Reaktionsgemisch wird zunächst der Alkohol entfernt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert. Man erhält das Thionaphten als Öl, jedoch mit Beimengungen anderer Schwefelverbindungen. Um es hiervon zu befreien, wird eine kaltgesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung hinzugefügt, wodurch eine schwerlösliche Doppelverbindung des Thionaphtens mit Pikrinsäure entsteht, die goldgelbe Nadeln bildet. Zur Isolierung des freien Thionaphtens wird Ammoniak hinzugesetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende Öl erstarrt in der Vorlage zu farblosen Blättchen, die bei 30 bis 31° schmelzen und das reine Thionaphten darstellen.

Es sind nun auch bereits einige Versuche gemacht, aus dem Acetaläther des Phenols und ähnlichen Körpern durch Kondensation zu einem Furfurankörper, dem Cumaron, zu gelangen, jedoch führten diese zu keinem Resultat.

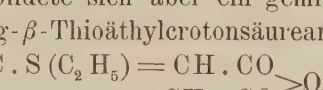
So benutzte W. Autenrieth[1] für diese Reaktionen Thiokörper. Er versuchte zuerst aus der β-Thioäthylcrotonsäure durch Ringbildung zu einem Thiophenkörper zu kommen.

Diese Kondensation sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

[1] Ber. 20, 3187.

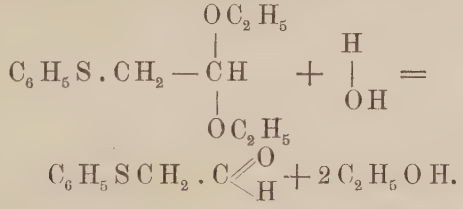


Statt dessen bildete sich aber ein gemischtes Säureanhydrid, das Essig-β-Thioäthylcrotonsäureanhydrid

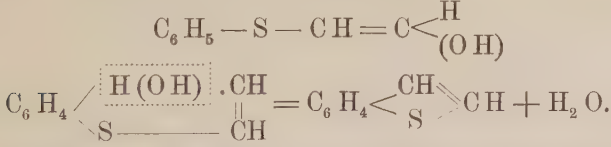


Da also auf diese Weise eine Ringbildung nicht eintrat, so verwandte Autenrieth noch andere Verbindungen. Besonders schienen ihm zur Synthese des Benzothiophens die Thioderivate des Acetals und Acetons [1] geeignet. Die Reaktionen sollten folgendermassen stattfinden:

I.



II. Der Aldehyd reagiert in der Pseudoform und spaltet Wasser ab unter Ringbildung:

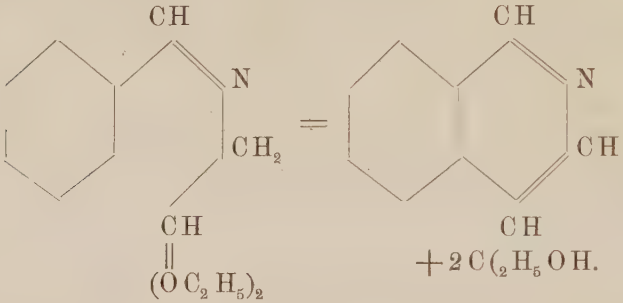


In ähnlicher Weise sollte auch aus Thiophenylaceton $C_6H_5-S-CH_2-CO-CH_3$ ein Methyl-Benzothiophen entstehen. Da diese Reaktionen den Hantzsch'schen Cumaronsynthesen aus Phenoxylacetessigester sehr ähnlich sind, stellte nun Autenrieth ein Phenoxylacetal her, um nach der oben erwähnten Weise einen Ringschluss herbeizuführen. Doch ist aus der Autenrieth'schen Publikation

[1] Ber. 24, 162.

nicht ersichtlich, ob er den Versuch wirklich ausgeführt, noch ob er zum Ziele geführt.

Diese Arbeiten nahm nach einiger Zeit vielleicht deshalb Pomeranz[1] wieder auf. Dieser glaubte, das Cumaron aus Glycolaldehydphenyläther in einer ähnlichen Weise zu erhalten, wie aus Benzilidenamidoacetal durch Alkoholaustritt Isochinolin sich bildet:



Zu dem Zweck stellte er das Acetal des Glycolaldehydphenyläthers

$$C_6H_5O-CH_2CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

dar und durch Verseifung mit sehr verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation mit Wasserdampf daraus das Hydrat des Glycolaldehydphenyläters $C_6H_5OCH_2CHO+H_2O$. Aus diesem erhielt er dann durch Destillation bei 30 mm Druck den Glycolaldehydphenyläther (Phenoxylacetaldehyd). Die Versuche, hieraus mit Kondensationsmitteln eine Ringbildung zu erreichen und zu einem Cumaron zu gelangen, blieben ebenfalls ohne Erfolg. Da nun nach den Untersuchungen von Stoermer die entsprechenden Ketone so ausserordentlich leicht in Cumaronderivate übergehen, so nahm ich auf Anregung des Herrn Dr. Stoermer diese Versuche mit den Acetalen und Aldehyden wieder auf, die nun auch thatsächlich nach Auffindung eines geeigneten Condensationsmittels alsbald von Erfolg begleitet waren und zu einer neuen Synthese des Cumarons und seiner Derivate geführt haben.

[1] Monatshefte für Chem. 15, 739.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Monochloracetal auf β-Naphtol.

β-Naphtoxylacetal.

$$C_{10}H_7OCH_2CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Monochloracetal und β-Naphtolnatrium wirken in alkoholischer Lösung so aufeinander ein, dass ein Molekül des ersteren mit einem Molekül des letzteren in Reaktion tritt. Das Chloratom des Acetals scheidet sich mit dem Natrium als Chlornatrium aus und es bildet sich β-Naphtoxylacetal. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7ONa + CH_2ClCH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_7OCH_2CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Zu dem Zwecke wurde ein Atom Natrium auf ein Molekül Monochloracetal berechnet, in absoluten Alkohol gelöst und hierzu ein Molekül β-Naphtol und ein Molekül Monochloracetal gefügt. Es wurden zuerst nicht mehr als 10g Monochloracetal angewendet und dementsprechend 1,5g metallisches Natrium und 9,4g β-Naphtol in alkoholischer Lösung. Dieses Gemisch wurde etwa acht Stunden lang in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Körper wirkten aufeinander ein, denn es setzte sich ein weisses Pulver, welches sich als Kochsalz erwies, am Boden ab. Da die Reaktion aber

sehr langsam und nur unvollkommen von statten ging, so wurde ein gleiches Gemisch in ein Rohr eingeschlossen und sechs Stunden lang auf 160° C. erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung war die Flüssigkeit gelb gefärbt, und es hatte sich eine reichliche Menge Kochsalz in sehr feiner Verteilung abgeschieden. Das Einwirkungsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, wobei sich auf dem Boden des Gefässes ein Öl absetzte. Dieses wurde mit dem Scheidetrichter abgehoben und mit Natronlauge kräftig geschüttelt, um es von dem etwa noch anhaftenden und unverändert gebliebenen β-Naphtol zu befreien. Das Öl wurde darauf zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung einige Zeit über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem dann der Äther wieder entfernt war, wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 17 mm und bei 206 bis 207° C. ging ein dickes Öl über, das getrennt aufgefangen wurde. Es wurde auf das Naphtoxylacetal hin untersucht und ergab sich auch durch die Analyse als solches. Das so gewonnene β-Naphtoxylacetal ist ein dickflüssiges, indifferentes Öl von schwach gelblicher Farbe. Es siedet also bei 206 bis 207° C. (F. i. D.) unter 17 mm Druck. Es hat das spezifische Gewicht 1,0654 bei 14° C., und sein Brechungsindex beträgt 1,557 bei 16° C.

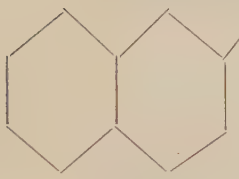
Das Naphtoxylacetal reduziert Fehling'sche und alkalische Silberlösung nicht. Es löst sich in Alkohol und Äther und ist in Wasser unlöslich. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz konnte es nicht fest erhalten werden. Die Ausbeute betrug 70% der theoretisch möglichen Menge. Bei sechsstündigem Erhitzen auf 180° C. liess sich noch etwas mehr Ausbeute erzielen.

Analyse:

0,0938 g Substanz gaben 0,0686 g Wasser und 0,2546 g Kohlensäure.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_7OCH_2CH(OC_2H_5)_2$:	
7,69 % H,	8,12 % H,
73,85 % C.	74,02 % C.

β-Naphtoxylacetaldehyd.



$OCH_2CHO + H_2O$.

Den Aldehyd durch Alkoholabspaltung aus dem Acetal zu erhalten, gelingt sehr leicht. Schon sehr verdünnte Schwefelsäure bedingt diesen Zerfall. Zur Darstellung des Aldehyds wurden 2,5 g Naphtoxylacetal mit 25 g destilliertem Wasser und etwa 15 Tropfen zehnfach verdünnter Schwefelsäure versetzt und ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler über freier kleiner Flamme erhitzt. Um das Stossen des Öles zu vermeiden, ist es zweckmässig, einige Thonstückchen in das Gefäss zu thun. Nach dem Abkühlen scheidet sich eine weisse, zum Teil krystallinische Masse ab, welche abfiltriert und auf dem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird der Aldehyd wiederholt aus vielem Wasser umkrystallisiert. Es geschieht dies in der Weise, dass man ihn am Rückflusskühler im Kolben mit Wasser einige Minuten erhitzt und dann heiss filtriert. Das zurückbleibende bräunliche Öl ist überschmolzener Aldehyd, welcher allmählig fest wird. Im Filtrat krystallisiert dann der Aldehyd in feinen weissen Nadeln aus. Der auf dem Filter zurückgebliebene Teil wird darauf zur Krystallisation nochmals mit Wasser ausgekocht. Indem man dies Verfahren häufiger anwendet, kann man den Aldehyd vollständig krystallisiert erhalten. Er krystallisiert mit einem Molekül Wasser in weissen langen Nadeln, die

bei 87 ° schmelzen. Er zeigt die Eigenschaften sämmtlicher Aldehyde und reduziert daher auch Fehling'sche und alkalische Silberlösung. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, in Wasser aber löst er sich schwer, welches sich daher sehr gut zur Umkrystallisation anwenden lässt. Mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd nicht flüchtig.

Analyse:

1. 0,0654 g Substanz lieferten 0,0371 g Wasser und 0,1688 g Kohlensäure.

2. 0,0728 g Substanz gaben 0,1872 g Kohlensäure und 0,0397 g Wasser.

Die Analyse, auf $C_{10}H_7OCH_2CHO + H_2O$ berechnet, ergab:

Berechnet:	Gefunden:
70,59 % C	1) 70,40 % C,
	2) 70,12 „ „
5,88 % H.	1) 6,27 % H
	2) 5,90 „ „

Semicarbazon.

$OCH_2CH=N.NH.CO.NH_2$.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium salzsaures Semicarbazid und fügt hierzu eine alkoholische Lösung des β-Naphtoxylaldehyds, so scheidet sich nach dem Kochen und Erkalten das Semicarbazon in bläulich fluoreszierender Lösung als weisse krystallinische Masse ab, welche auf dem Saugfilter abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wird. Man reinigt den Körper durch Umkrystallisieren aus verdünntem heissen Alkohol. Das Semicarbazon bildet,

gereinigt, feine weisse Krystalle, die bei 182° C. schmelzen. Es löst sich in Alkohol, Äther und Benzol, nicht aber in Wasser. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_7OCH_2CH\ O + CO{<}\begin{matrix}NHNH_2\\NH_2\end{matrix} =$$
$$C_{10}H_7OCH_2CH{=}N.NH{>}\begin{matrix}CO\\NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Analyse:

0,0220 g Substanz lieferten bei 14° C und 765 mm Barometerstand 3,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
17,28 % N.	17,23 % N.

Phenylhydrazon.

$OCH_2CH{=}N.NHC_6H_5$.

Auch mit einem Molekül Phenylhydrazin tritt der Aldehyd in Reaktion. Das Phenylhydrazin wurde ebenfalls, wie das Semicarbazid, als salzsaures Salz angewendet. Es wurde mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium versetzt und mit einer alkoholischen Aldehydlösung bis zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung fallen gelblich weisse Krystalle in bläulich fluoreszierender Lösung aus, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Die Masse muss schnell nach einander verarbeitet werden, da sich die Krystalle leicht an der Luft zersetzen und sich braun färben. Das Phenylhydrazon bildet weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 145° C. liegt. Es ist löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$C_{10}H_7OCH_2CH{:}O + C_6H_5NHNH_2 =$$
$$C_{10}H_7OCH_2CH=N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Analyse:

0,0159 g Substanz ergaben bei 17° C und 773 mm Barometerstand 1,4 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{16}ON_2$:	
10,14% N.	10,37%. N.

Oxim.

$OCH_2CH=NOH.$

Auch in das Oxim lässt sich der Aldehyd leicht verwandeln, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Aldehyds eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, die mit kohlensaurem Natrium neutralisiert ist, fügt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Bei dem Erkalten scheidet sich dann eine voluminöse weisse Masse aus, die man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisieren kann. Man erhält dann das Oxim als weisse Krystalle, die bei 123,5° C. schmelzen. In Alkohol und Äther ist es löslich. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

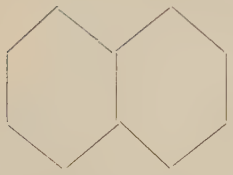
$$C_{10}H_7OCH_2CH{:}O + NH_2OH =$$
$$H_2O + C_{10}H_7OCH_2CH=NOH.$$

Analyse:

0,0255 g Substanz gaben bei 14° C. und 772 mm Druck 1,5 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{11}O_2N$:	
6,96 % N.	7,03 % N.

Nitril.



$$O\,CH_2\,C \equiv N.$$

Mit einem wasserentziehenden Mittel kann den Oximen leicht ein Molekül Wasser entzogen werden, und sie lassen sich auf diese Weise in ein Nitril überführen. Zur Darstellung wurde ein Teil des Oxims mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen trocknem essigsauren Natrium einige Minuten im Kolben mit Steigrohr erhitzt und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natrium scheidet sich eine schmierige Masse aus, die bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Diese wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Wasser in der Siedehitze liess sich der Körper in weissen glänzenden Krystallblättchen erhalten. Die Reaktionsgleichung ist diese:

$$C_{10}H_7OCH_2C\,\boxed{H} = N\,\boxed{OH} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$C_{10}H_7OCH_2C \equiv N + 2\,CH_3COOH.$$

Das Nitril bildet weisse glänzende Krystalle, die bei 72 ° schmelzen. Es ist leicht in Alkohol und Äther löslich.

Analyse:

0,1204 g Substanz gaben, bei 17 ° C. und 768 mm Druck 7,7 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_9ON$:	
7,65 % N.	7,50 % N.

Das Nitril lässt sich in das Chlorhydrat des Imidoäthers

$$C_{10}H_7OCH_2C\begin{matrix}NH.HCl\\ OC_2H_5\end{matrix}$$

überführen.

Man fügt zum Nitril genau einem Molekül entsprechende Menge absoluten Alkohols und leitet dann in die Lösung genau ein Molekül trocknes Salzsäuregas ein, was durch Gewichtszunahme bestimmt werden kann. Da die Alkoholmenge zu gering ist, um das Nitril in Lösung zu halten, so setzt man noch zweckmässig etwas Äther hinzu. Das Chlorhydrat des Imidoäthers ist eine krystallisierte Verbindung, die sich durch Wasseraufnahme sehr leicht zersetzt, aber sich im Exsikkator über Ätzkali aufbewahren lässt. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

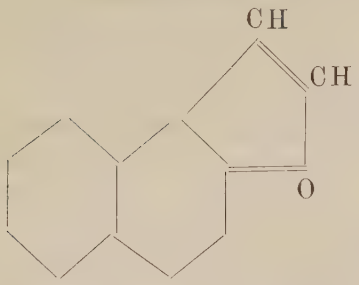
1. $$C_{10}H_7OCH_2C{\equiv}N + C_2H_5OH + HCl =$$

$$C_{10}H_7OCH_2C\begin{matrix}NH.HCl\\ OC_2H_5.\end{matrix}$$

2. $$C_{10}H_7OCH_2C\begin{matrix}NH.HCl\\ OC_2H_5\end{matrix} + H_2O =$$

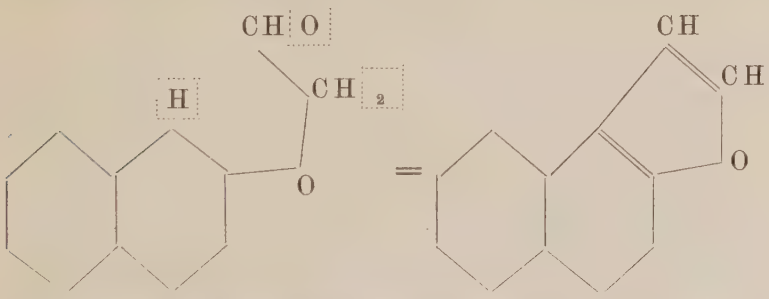
$$C_{10}H_7OCH_2C\begin{matrix}O\\ OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

β-Naphtofurfuran.



Es wurde nun auch versucht, aus dem Aldehyd durch Kondensation einen Ringschluss herbeizuführen, um zu einem Furfurankörper zu gelangen.

Folgende Gleichung lässt sich für diese Cumaroncondensation aufstellen:



Es wurden nun folgende Versuche angestellt, um eine Abspaltung von Wasser zu bewirken.

Zuerst wurde als Kondensationsmittel konzentrierte Schwefelsäure angewendet. Der Aldehyd wurde in diese eingetragen, wobei sofort eine heftige Reaktion, dunkelgrüne Färbung und darauf eine Verkohlung eintrat. Dann wurde eine Mischung von gleichen Theilen konzentrierter und rauchender Schwefelsäure verwendet, und nach Einwirkung auf den Aldehyd wurde das Produkt in Wasser geschüttet. Da das Methylderivat des Naphtofurfurans mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so war anzunehmen, dass das Naphtofurfuran selbst auch mit ihnen übergehen würde.

Es wurde daher mit Wasserdämpfen destilliert. Aber diese Versuche blieben ohne Erfolg, denn die Reaktion trat stets zu heftig auf, auch wenn mit Eis gekühlt wurde. Die Wasserabspaltung wurde nun noch auf andere Weise versucht und als Kondensationsmittel wurde ein Gemisch von gleichen Teilen Chlorzink und Eisessig verwendet, wobei letzterer als Lösungsmittel diente. Ein Teil Aldehyd wurde mit sechs Teilen Zinkchlorid und sechs Teilen Eisessig etwa 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Da hierbei durch zu heftige Einwirkung des Chlorzinks ein grosser Teil des Aldehyds zerstört wurde, so wurde ein Gemisch von drei Teilen Chlorzink und zehn Teilen Eisessig angewendet. Das Produkt löste sich zu einer braunroten Flüssigkeit, die dann in Wasser geschüttet wurde. Es entstand eine gelblich weisse Trübung und es fiel ein Öl aus, das allmählig erstarrte. Bei der Reaktion trat auch ein aromatischer Geruch auf. (Essigäther.) Es wurde dann direkt mit Wasserdämpfen destilliert, mit denen ein erstarrendes Öl überging, dass das Cumaron zu sein schien. Im bläulich fluoreszierenden Destillat krystallisierte der Körper in silberglänzenden Nadeln aus, zum Teil setzte er sich auch im Kühlrohr ab. Da der Aldehyd mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, so konnte das Cumaron infolgedessen leicht von dem unveränderten Aldehyd getrennt werden. Die Krystalle, die einen für die Cumarone charakteristischen Geruch zeigten, wurden abfiltriert, mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure ausgewaschen und auf der Thonplatte getrocknet. Da sie rein weiss waren, so wurden sie nicht wieder umkrystallisiert. Sie zeigten den Schmelzpunkt von 60 bis 61 ° C. Die Analyse bestätigte, dass der gefundene Körper das β-Naphtofurfuran war.

Eine Lösung des Cumarons in Benzol entfärbt Bromwasser. Das Cumaron ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine charakteristische Farbenreaktion auf. In kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, löst sich das Cumaron allmählig

mit grüner Farbe, die beim Erhitzen zuerst schwach violet wird und dann bei weiterer Wärmezuführung in dunkelgrün und schliesslich in schmutzig blaugrün übergeht.

Analyse:

0,1607 g Substanz lieferten 0,5053 g Kohlensäure und 0,0730 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_8O$:	Gefunden:
85,71 % C	85,75 % C
4,76 „ „	5,04 „ „

Pikrat des β-Naphtofurfurans.

$$C_{10}H_6OCH = CH,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Ein Molekül β-Naphtofurfuran und ein Molekül Pikrinsäure werden in alkoholischer Lösung bis zum Sieden erhitzt. Lässt man die Lösung erkalten, so scheidet sich eine gelbrote krystallinische Masse aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Wenn man zur alkoholischen Lösung in der Siedehitze nur wenig Wasser hinzufügt, bis sich die Flüssigkeit eben trübt, so scheidet sich das Pikrat langsam in rotgelben Nadeln ab, die bei 141° C. schmelzen. Das Pikrat, welches eine additionelle Verbindung des β-Naphtofurfurans mit Pikrinsäure darstellt, löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

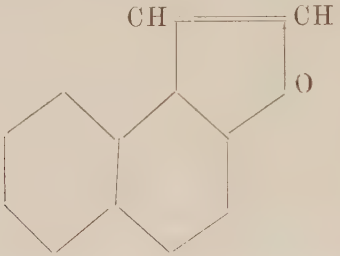
Analyse:

0,0730 g Substanz gaben bei 17° C und 747 mm Barometerstand 6,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_8N_3$:	Gefunden:
11,02 % N.	10,62 % N.

Konstitutionsbestimmung des β-Naphtofurfurans.

Es wurde versucht, das Cumaron auf einem andern Wege und zwar aus dem β-Naphtolaldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$ herzustellen. Dieser wurde durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in das Naphtocumarin übergeführt, aus welchem weiter das Naphtocumarindibromid gebildet wurde. Dies liess sich dann in die Naphtofurfurancarbonsäure (-Benzocumarilsäure) umwandeln, von welchem man durch Destillation mit Ätzkalk unter Kohlensäureabspaltung zum Naphtofurfuran gelangte. Stellt sich nun heraus, dass das auf die Weise gewonnene Cumaron identisch ist mit dem aus dem Naphtocylaldehyd erhaltenen, so hat der Ringschluss nach dem α-Kohlenstoffatom nie stattgefunden. Das Cumaron hat alsdann folgende Konstitutionsformel:



Im andern Falle wäre die Ringschliessung nach der andern Seite hin erfolgt und diese Konstitutionsformel anzunehmen:

β-Naphtolaldehyd[1].

$OH.C_{10}H_6CHO.$

Er wurde folgendermassen dargestellt. 100 g β-Naphtol

[1] Ber. 15, 805.

wurden durch eine Lösung von 150 g Ätznatron in 625 g destilliertem Wasser gelöst und in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter allmähligem Zusatz von 140 g Chloroform drei bis vier Stunden erhitzt. Es scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche am Schluss der Reaktion gelb wird. Sie wird abgesaugt und auf dem Filter mit heissem Wasser zur Entfernung des unveränderten β-Naphtols ausgewaschen. Darauf wird sie mit Salzsäure angesäuert, um sie vom Alkali zu befreien, und nochmals auf dem Saugfilter abgesaugt. Das Produkt, welches aus mehreren Substanzen besteht, unter denen sich der β-Naphtolaldehyd befindet, wird zur Isolierung desselben mit Wasserdampf direkt destilliert. Der Aldehyd kann so sehr leicht von den nicht flüchtigen Substanzen getrennt werden. Er destilliert sehr schwer über; es muss daher die Destillation viele Stunden fortgesetzt werden, um genügende Ausbeute zu erhalten. Der β-Naphtolaldehyd bildet gelbliche Krystalle, die bei 76° C. schmelzen. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist recht gut.

β-Naphtocumarin[1].

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \\ C_2H_2 \end{matrix} > CO.$$

Der Naphtolaldehyd wurde in das Cumarin übergeführt. Zum Zwecke wurde ein Teil des Aldehyds mit einem Teil trocknen Natriumacetats und fünf Teilen Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 165° C. $2^1/_2$ Stunden erhitzt, und zwar wurden bei jedem Versuch nur 5 g Aldehyd verwendet. Beim Erhitzen von 10 g Aldehyd auf 180° zersprang das Rohr, da zu starker Druck vorhanden war. Das Reaktionsprodukt ist zuletzt dunkelbraun gefärbt. Die Masse wird mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine graue feste Substanz abscheidet. Diese wird abfiltriert, ausgewaschen und zur Reinigung aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Der

[1] Ber. 16, 686.

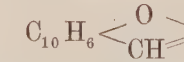
Körper muss wiederholt mit Essigsäure ausgekocht werden, da nur dann genügende Ausbeute erzielt werden kann. Als Rückstand hinterbleibt zuletzt eine braune, feste kompakte Masse. Aus der hellgelben, essigsauren Lösung, welche bläulich fluoresziert, scheiden sich beim Erkalten filzige, farblose bis gelbliche Nadeln aus, die das β-Naphtocumarin darstellen.

Die Krystalle schmelzen bei 118°. Sie sind löslich in Essigsäure, Alkohol und Äther. Das Cumarin wurde dann weiter zum Naphtocumarindibromid verarbeitet.

β-Naphtocumarindibromid.

Zur Darstellung wurden 5 g Naphtocumarin in einer Reibschale fein zerrieben und in Schwefelkohlenstoff gelöst; hierzu wurde dann eine Lösung von 6 g Brom in Schwefelkohlenstoff gesetzt und die ganze Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als Rückstand resultierte ein krystallinischer Körper, der durch Behandeln mit kaltem Alkohol von Nebenprodukten befreit werden konnte. Durch Kochen mit Alkohol wurde er leicht zersetzt. Das Dibromid wurde nicht näher untersucht, sondern sogleich, ohne es umzukrystallisieren, in die entsprechende Cumarilsäure übergeführt.

Benzocumarilsäure oder β-Naphtofurfurancarbonsäure [1].



Das Dibromid des Cumarins wurde allmählig in überschüssige, heisse alkoholische Kalilauge eingetragen, wobei

[1] Ann. 216, 163.

eine starke Erwärmung stattfand. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch eine kurze Zeit erhitzt, darauf Wasser bis zur klaren Lösung hinzugefügt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Die Cumarilsäure scheidet sich dann als weisser Niederschlag ab und wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. Dies geschieht am besten aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Sie bildet weisse Krystalle, die bei 191 bis 192° schmelzen. Sie ist leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich, löst sich aber schwer in Wasser.

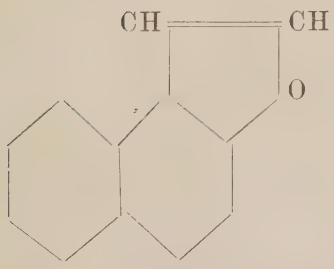
Analyse:

0,1378 g Substanz lieferten 0,0418 g Wasser und 0,3705 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3$:	Gefunden:
73,58 % C	73,33 % C
3,77 „ H.	3,47 „ H.

Die Cumarilsäure spaltet leicht Kohlensäure ab, wenn man sie mit Kalk erhitzt und geht in das Cumaron über.

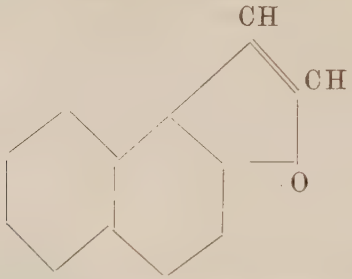
β-Naphtofurfuran.



$= C_{10}H_6OCH = CH.$

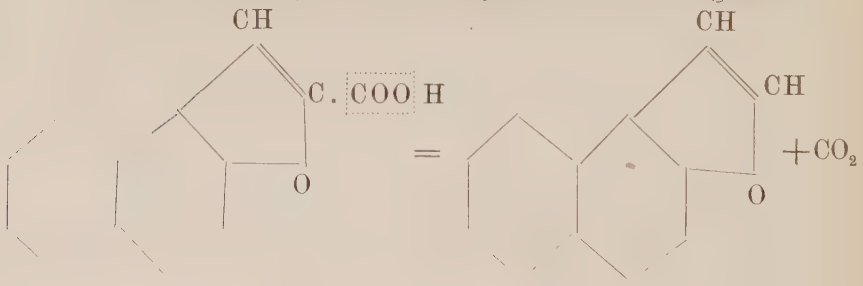
Zur Darstellung wird β-Naphtofurfurancarbonsäure mit Natronkalk innig verrieben und in einer knieförmig gebogenen, schwer schmelzbaren Glasröhre über freier

Flamme erhitzt. Es destilliert dann ein Öl über, das beim Erkalten erstarrt. Dieser Körper ist das Cumaron. Er wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Darauf wurde er mit dem aus dem β-Naphtoxylaldehyd erhaltenen Cumaron verglichen und zunächst der Schmelzpunkt festgestellt. Dieser lag ebenfalls bei 60 bis 61° C. Es ist also hierdurch erwiesen, dass beide Cumarone identisch sind. Da nun das aus dem Naphtolaldehyd durch Überführung in die Cumarilsäure hergestellte Naphtofurfuran folgende Konstitutionsformel besitzt:



also der Ringschluss nach oben stattgefunden hat, so muss auch für das aus dem Naphtoxylaldehyd durch Wasserabspaltung erhaltene Naphtofurfuran dieselbe Konstitutionsformel angenommen werden.

Die Gleichung für den obigen Prozess ist folgende:



Einwirkung von Monochloracetal auf α-Naphtol.

α-Naphtoxylacetal.

$$C_{10}H_7OCH_2CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Dieser Körper wurde in analoger Weise hergestellt wie die entsprechende β-Verbindung. Es traten ebenfalls ein Molekül α-Naphtol, ein Molekül Monochloracetal und ein Atom metallisches Natrium in alkoholischer Lösung in Reaktion. In einem Schiessrohr wurde dieses Gemisch sechs Stunden lang auf 160° C. erhitzt, wobei auch reichlich Kochsalz abgeschieden wurde. Das Einwirkungsprodukt wurde sodann mit Wasser verdünnt. Es fiel ein Öl aus, dass im Scheidetrichter abgehoben und mit Natronlauge behandelt wurde, um das unverändert gebliebene α-Naphtol zu entfernen. Es wurde dann mit Äther ausgeschüttelt, und diese Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wurde dann das Öl im Vakuum der Destillation unterworfen. Die Ausbeute betrug ebenfalls 70% der theoretischen Menge. Die Gleichung für die Reaktion ist folgende:

$$C_{10}H_7O\,Na + CH_2\,Cl\,CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_{10}H_7OCH_2CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Das α-Naphtoxylacetal ist der β-Verbindung sehr ähnlich. Es ist ebenfalls ein dickflüssiges indifferentes Öl, aber von etwas gelberer Farbe. Es siedet unter einem Druck von 18 mm bei 207 bis 208°. Das spezifische Gewicht beträgt bei 14° C. 1,0698, der Brechungsindex ist bei 16° C. = 1,561.

Fehling'sche und alkalische Silberlösung werden nicht reduziert. Auch konnte das Acetal durch eine Kältemischung von Kochsalz und Eis nicht im festen Zustand erhalten werden.

Analyse:

0,1350 g Substanz gaben 0,0937 g Wasser und 0,3642 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$:	Gefunden:
73,85 % C	73,56 % C
7,69 % H.	7,71 % H.

α-Naphtoxylacetaldehyd.

$C_{10}H_7OCH_2CHO + H_2O$.

Die Abspaltung der Alkoholgruppen wurde ebenfalls wie bei der β-Verbindung mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. 2,5 g α-Naphtoxylacetal wurden mit 25 g destilliertem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden lang am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Zur Vermeidung des Stossens werden Siedesteinchen in den Kolben gethan. Es resultiert ein dickes Öl, welches erst ganz allmählig nach dem Abkühlen erstarrt. Der Körper wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Bei dem Kochen mit Wasser hinterbleibt ebenfalls öliger Aldehyd im überschmolzenen Zustand, welcher nochmals mit Wasser erhitzt wird. Nur durch öfteres Behandeln des Aldehyds mit Wasser am Rückflusskühler wird der ganze Teil krystallisiert erhalten. Der Aldehyd krystallisiert mit einem Molekül Wasser in langen weissen Nadeln, die sich zu kugeligen, strahligen Aggregaten von drei bis vier Centimetern im Durchmesser zusammenfügen. Er schmilzt bei 86°, löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerlöslich ist er in Wasser. Er zeigt das allgemeine Verhalten der Aldehyde, reduziert daher auch Fehling'sche und alkalische Silberlösung. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig.

Analyse:

1) 0,17925 g Substanz gaben 0,4667 g Kohlensäure und 0,1042 g Wasser.

2) 0,2137 g Substanz gaben 0,1162 g Wasser und 0,5515 g Kohlensäure.

Berechnet auf $C_{10}H_7OCH_2CHO + H_2O$:	Gefunden:
70,59 % C	71,00 % C
	70,37 „ „
5,88 % H	6,45 „ H
	6,04 „ „

Semicarbazon.

$$C_{10}H_7OCH_2CH = N.NH\underset{NH_2}{>}CO.$$

In eine konzentrierte wässerige Lösung von essigsaurem Natrium wird salzsaures Semicarbazid gelöst. Hierzu wird eine alkoholische Lösung von dem α-Naphtoxylaldehyd gefügt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Semicarbazon zum Teil als voluminöse Masse, zum Teil als dicke Ölkugeln, die erstarren, aus. Es kann durch Umkrystallisieren mit sehr verdünntem Alkohol in reinen weissen Krystallen erhalten werden, die bei 149 bis 150° schmelzen. Das Semicarbazon ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich, unlöslich in Wasser. Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

$$C_{10}H_7OCH_2CH\ \boxed{O} + CO\underset{NH_2}{<}\boxed{NHNH_2} =$$
$$C_{10}H_7OCH_2CH = N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

Analyse:

0,0435 g Substanz lieferten bei 16° und 764 mm Druck 6,3 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{13}N_3O_2$:	
17,28 % N.	16,97 % N.

Phenylhydrazon.

$$C_{10}H_7OCH_2CH = N.NH.C_6H_5.$$

Salzsaures Phenylhydrazin wird mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium und einer alkoholischen Lösung von Naphtoxylaldehyd bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt das Hydrazon in voluminösen Flocken aus, die sich sehr leicht zersetzen und unter Rotfärbung in ein schmieriges Produkt übergehen. Der Körper wurde nicht weiter untersucht. Folgende ist die Gleichung der Reaktion:

$$C_{10}H_7OCH_2CH\overset{\cdots}{O} + C_6H_5NHN\overset{\cdots}{H_2} =$$
$$C_{10}H_7OCH_2CH = N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Oxim.

$$C_{10}H_7OCH_2CH = NOH.$$

Das Oxim des α-Naphtoxylaldehyds kann auch sehr leicht erhalten werden. Eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wird mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und mit einer alkoholischen Lösung von Aldehyd versetzt. Es wird dann bis zum Sieden erhitzt. Lässt man dann die Lösung abkühlen, so fällt das Oxim in weissen voluminösen Flocken aus, die abfiltriert und ausgewaschen werden. Das Reinigen geschieht durch Umkrystallisieren aus Alkohol, indem man in der Siedhitze Wasser hinzusetzt. Das Oxim bildet weisse Krystalle, die bei 108° schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol lösen. Das Oxim entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7OCH_2CH\overset{\cdots}{O} + NH_2OH =$$
$$C_{10}H_7OCH_2CH = NOH + H_2O.$$

Analyse:

0,0486 g Substanz ergaben bei 12° und 756 mm Barometerstand 2,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
6,96 % N.	6,83 % N.

Nitril.

$$C_{10}H_7OCH_2C \equiv N.$$

Es wurde der Versuch gemacht, das Nitril wie bei der β-Verbindung aus dem Oxim durch Wasserentziehung mit Essigsäureanhydrid zu erhalten. Man bekam jedoch nach der Einwirkung ein schmieriges Produkt, aus dem sich das Nitril nicht isolieren liess. Ich habe es daher auf andere Weise dargestellt und zwar aus dem Monochloracetonitril $CH_2ClC \equiv N$, welches nach einer Synthese von Scholl[1] entsteht.

Man geht von Monochloressigester

$$CH_2Cl - COOC_2H_5$$

aus und führt diesen in das entsprechende Monochloracetamid $CH_2Cl - CO . NH_2$ über, indem man ein Volumen des Esters mit zwei Volumen konzentrierter wässriger Ammoniaklösung im Scheidetrichter unter Wasserkühlung fünfzehn Minuten kräftig schüttelt. Die entstehende weisse krystallinische Masse wird filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Monochloracetamid lässt sich dann leicht durch Wasserentziehung in das Monochloracetonitril überführen. Man destilliert das Amid am besten mit Phosphorsäureanhydrid, welches sich in einer Glasretorte ausführen lässt.

Das Monochloracetonitril wirkt dann in alkoholischer Lösung auf α-Naphtolnatrium nach folgender Gleichung ein:

$$CH_2\boxed{Cl}C \equiv N + C_{10}H_7O\boxed{Na} =$$
$$NaCl + C_{10}H_7OCH_2C \equiv N.$$

[1] Ber. 29, 2417.

Es wird die auf ein Molekül Monochloracetonitril berechnete Menge, ein Atom metallisches Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, und ein Molekül α-Naphtol und ein Molekül des Nitrils hinzugefügt. Dies Gemisch wird dann im Kolben am Rückflusskühler eine halbe Stunde über freier Flamme erhitzt, wobei sich Chlornatrium abscheidet. Wird dann das Reaktionsprodukt in Wasser geschüttelt, so scheidet sich ein braunes Öl aus, das allmählig erstarrt. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und aus heissem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Das Naphtoxylacetonitril kann so rein weiss erhalten werden. Es ist in Alkohol und Äther löslich und schmilzt bei 147°.

Analyse:

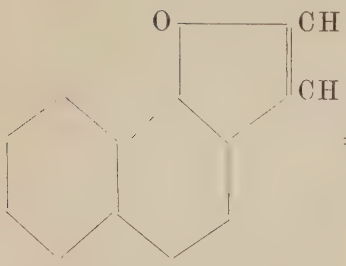
0,0487 g Substanz lieferten bei 11° und 763 mm 2,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_9ON$:	Gefunden:
7,65 % N.	7,13 % N.

Durch Verseifung lässt sich das Nitril in die entsprechende α-Naphtoxylessigsäure $C_{10}H_7OCH_2COOH$ überführen. Das Nitril wird in alkoholische Kalilauge eingetragen und dann erhitzt. Aus der Lösung wird der Alkohol abdestilliert, Wasser bis zur klaren Lösung hinzugefügt und die freie Säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Sie scheidet sich als weisse voluminöse Masse ab, die abfiltriert, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Naphtoxylessigsäure schmilzt bei 190°. Der Schmelzpunkt stimmt mit der aus der Chloressigsäure und α-Naphtol mit Kalilauge hergestellten Naphtoxylessigsäure überein.

Cumaroncondensation.

α-Naphtofurfuran.



$= C_{10}H_6OCH = CH.$

Die Kondensation wird, wie bei der β-Verbindung, mit Chlorzink und Eisessig ausgeführt. Ein Teil Aldehyd wird mit drei Teilen Zinkchlorid und zehn Teilen Eisessig etwa drei bis fünf Minuten im Kolben mit Steigrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rotbraun, dann wird die Flüssigkeit milchig getrübt, indem sich ein Öl absetzt. Das Produkt wird dann in einen Kolben, der mit etwas Wasser angefüllt ist, gegossen, wobei eine weisse Trübung entsteht. Dann wird zur Trennung des etwa unangegriffen gebliebenen Aldehyds direkt mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein Öl in kleinen Tröpfchen über, das das Naphtofurfuran ist und sich am Boden der Vorlage in gelblichen Tropfen ansammelt. Die Destillation geht aber sehr langsam von statten, während die β-Verbindung sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Zum Schluss bleibt der Aldehyd zurück, der sich nach dem Erkalten als feste harzige Masse zeigt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und, nachdem er in einer Reibschale pulverisiert ist, von neuem mit dem Kondensationsmittel behandelt. Das Naphtofurfuran wird wiederholt mit Äther kräftig ausgeschüttelt, im Scheidetrichter abgehoben, und die ätherische Lösung über Chlorkalzium getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird das Öl im Vakuum destilliert. Dies muss einige Male geschehen, da die anhaftende Essigsäure schwer

entfernt werden kann und sich durch ihren Geruch bemerkbar macht. Bei einem anderen Versuch wurde die Essigsäure durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium entfernt, bevor mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Das α-Naphtofurfuran siedet bei 10 mm Barometerdruck bei 127 bis 130 ° C. Der Siedepunkt konnte, da das Cumaron in zu geringer Menge vorhanden war, nicht genauer bestimmt werden. Das Cumaron ist ein schwach gelbes, das Licht stark brechendes, schweres Öl, welches die Gefässwandungen nicht benetzt. Es entfärbt Bromwasser, indem sich ein schmieriges Produkt bildet. Das α-Naphtofurfuran zeigt auch einen charakteristischen, cumaronartigen Geruch; mit konzentrierter Schwefelsäure liefert es auch eine besondere Farbenreaktion. Beim Eintragen des Öles in konzentrierte Schwefelsäure bildet sich ein fester Körper, der sich langsam mit gelbgrüner Färbung löst. Die Lösung wird beim Erhitzen schmutzig dunkelblaugrün, bei weiterem Erhitzen fluoresziert sie rötlich. Das spezifische Gewicht des Cumaron ist bei 14 ° C. 1,1504. Der Brechungsindex beträgt bei 16 ° C. 1,634.

Bei einem zweiten Versuch wurde statt des Eisessigs als Lösungsmittel absoluter Alkohol angewendet. Zu einem Teil Aldehyd wurden fünf Teile absoluter Alkohol und fünf Teile Zinkchlorid gefügt und diese Mischung fünf Minuten am Rückflusskühler erhitzt. In der weiteren Behandlung wurde wie bei der Kondensation mit Eisessiglösung verfahren. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging die Flüssigkeit klar über, da zuerst der Alkohol überdestillierte, welcher das Cumaron in Lösung hielt. Als aber durch Wasser eine Verdünnung eintrat, fiel das Cumaron in gelben Tropfen zu Boden. Die Ausbeute war hier dieselbe wie mit Eisessigbehandlung, nur liess sich der Alkohol leichter als Eisessig entfernen. Auch bei diesem Versuch blieb unangegriffener Aldehyd als kompakte Masse zurück, der wieder von neuem behandelt werden konnte. Auch ein längeres Erhitzen, etwa eine Stunde lang, gab auch nicht mehr Ausbeute. Die meiste wird erzielt, wenn man ein Gemisch von einem

Teil Aldehyd, drei Teilen Chlorzink und zehn Teilen Eisessig nur bis zum Aufkochen erhitzt, dann in Wasser giesst, die Essigsäure darauf neutralisiert und mit Wasserdämpfen destilliert. Am ratsamsten ist es auch, die Kondensation in möglichst kleinen Portionen, etwa 10 g Aldehyd jedes Mal, vorzunehmen.

Analyse:

0,1898 g Substanz lieferten 0,5951 g Kohlensäure und 0,0849 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_8O$:	Gefunden:
85,71 % C	85,51 % C
4,76 % H.	4,96 % H.

Pikrat des α-Naphtofurfurans.

$$C_{10}H_6OCH=CH, \ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Das α-Naphtofurfuran bildet, wie die β-Verbindung, mit Pikrinsäure ein charakteristisches Additionsprodukt. Ein Molekül Cumaron wird mit einem Molekül Pikrinsäure vorsichtig zusammengeschmolzen. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer roten Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Sie wird in absolutem Alkohol gelöst und dann in der Siedehitze etwas Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Das Pikrat krystallisiert dann langsam in schönen gelbroten Nadeln aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Sie schmelzen bei 113° C., sind in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin löslich.

Analyse:

0,0353 g Substanz lieferten bei 12° C und 765 mm Druck 3,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_8N_3$:	Gefunden:
11,02 % N.	10,83 % N.

Cumaroncondensation aus dem Phenoxylacetaldehyd.

Die Kondensation wird hier in der gleichen Weise wie bei dem Naphtoxylacetaldehyd ausgeführt. Ein Teil des Phenoxylacetaldehyds $C_6H_5OCH_2CHO + H_2O$ wird in zehn Teilen Eisessig gelöst und drei Teile Chlorzink hinzugegeben. Dieses Gemisch wird in einem Kolben mit Steigrohr bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit braun färbt. Das Reaktionsgemisch wird darauf in Wasser gegossen, welches unter Abscheidung von Öltropfen gelblich weiss getrübt wird. Nachdem die Essigsäure mit kohlensaurem Natrium neutralisiert ist, wird mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergegangene Öl wird mit Äther ausgeschüttelt und im Scheidetrichter abgehoben. Nach dem Trocknen der Lösung über Chlorcalcium und Abdestillierung des Äthers wird das Öl fraktioniert. Bei 173 bis 174° C. destilliert ein hellgelbes Öl über, das den charakteristischen Cumarongeruch zeigt.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte, dass die vorliegende Verbindung das Cumaron darstellte:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > CH.$$

Analyse:

0,0668 g Substanz gaben 0,0325 g Wasser und 0,1984 g Kohlensäure.

Berechnet für C_8H_6O:	Gefunden:
5,08 % H	5,41 % H
81,35 % C.	81,00 % C.

Ausserdem wurde das Pikrat des Cumarons dargestellt, um seinen Schmelzpunkt mit dem aus dem bekannten Cumaron erhaltenen Pikrat vergleichen zu können. Durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte, die bei 102° liegen, ist somit auch der aus dem Phenoxylacetaldehyd durch Kondensation isolierte Körper als das Cumaron

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > CH$$

nachgewiesen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, als meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Privatdozent Dr. R. Stoermer für seine freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.